

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/012886

International filing date: 13 July 2005 (13.07.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-218663  
Filing date: 27 July 2004 (27.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 11 August 2005 (11.08.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP 2005/012886

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

19. 7. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2004年 7月27日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2004-218663

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

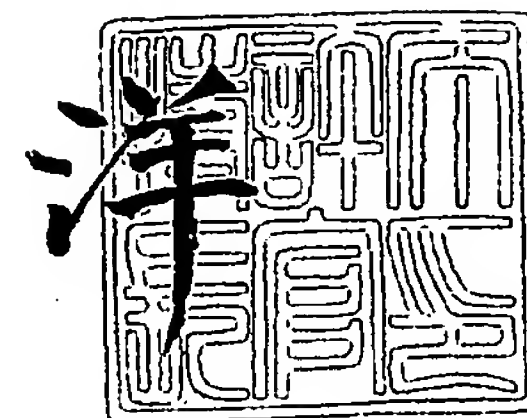
J P 2004-218663

出 願 人  
Applicant(s): 住友電気工業株式会社

2005年 6月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2005-3053989

【書類名】 特許願  
【整理番号】 104I0253  
【提出日】 平成16年 7月27日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C30B 9/00  
C30B 19/02  
C30B 29/38

【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内  
【氏名】 中畑 成二

【特許出願人】  
【識別番号】 000002130  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号  
【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100064746  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 深見 久郎

【選任した代理人】  
【識別番号】 100085132  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 森田 俊雄

【選任した代理人】  
【識別番号】 100083703  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 仲村 義平

【選任した代理人】  
【識別番号】 100096781  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 堀井 豊

【選任した代理人】  
【識別番号】 100098316  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 野田 久登

【選任した代理人】  
【識別番号】 100109162  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 酒井 將行

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 008693  
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9908053

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

基板とⅢⅢⅢ族窒化物原料基板との間に厚さ $200\mu\text{m}$ 以下の液体層を形成し、前記基板の液体層側の表面上にⅢⅢⅢ族窒化物単結晶を成長させるⅢⅢⅢ族窒化物単結晶の製造方法。

**【請求項 2】**

前記基板の少なくとも液体層側の表面層がⅢⅢⅢ族窒化物単結晶で形成され、前記ⅢⅢⅢ族窒化物原料基板がⅢⅢⅢ族窒化物多結晶で形成されている請求項 1 に記載のⅢⅢⅢ族窒化物単結晶の製造方法。

**【請求項 3】**

前記基板の少なくとも液体層側の表面層および前記ⅢⅢⅢ族窒化物原料基板がⅢⅢⅢ族窒化物単結晶で形成され、前記基板の液体層側の表面がⅢⅢⅢ族原子面であり、前記ⅢⅢⅢ族窒化物原料基板の液体層側の表面が窒素原子面である請求項 1 に記載のⅢⅢⅢ族窒化物単結晶の製造方法。

**【請求項 4】**

前記液体層が、前記ⅢⅢⅢ族窒化物単結晶を形成する元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の元素を含む請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載のⅢⅢⅢ族窒化物単結晶の製造方法。

**【請求項 5】**

請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載のⅢⅢⅢ族窒化物単結晶の製造方法によって得られたⅢⅢⅢ族窒化物単結晶。

**【請求項 6】**

請求項 5 に記載のⅢⅢⅢ族窒化物単結晶を含む半導体デバイス。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】III族窒化物単結晶およびその製造方法、ならびに半導体デバイス

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、発光素子、電子素子、半導体センサなどの半導体デバイスに用いられるIII族窒化物単結晶の製造方法に関する。詳しくは、本発明は、III族窒化物単結晶を収率よくかつ効率的に製造する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

III族窒化物単結晶は、発光素子、電子素子、半導体センサなどの半導体デバイスの基板などを形成するための材料として非常に有用なものである。

## 【0003】

かかるIII族窒化物単結晶は、従来、HVPE（ハイドライド気相成長）法、MOCVD（有機金属気相成長）法などの気相法（たとえば、非特許文献1を参照）、または、高窒素圧合成法、フラックス法などの液相法（たとえば、特許文献1および非特許文献2を参照）によって成長させられていた。

## 【0004】

しかし、HVPE法、MOCVD法などの気相法においては、III族窒化物単結晶の原料（すなわち、III族元素および窒素）を気相で輸送するため、原料の収率が1%程度と非常に低くなる。

## 【0005】

また、高窒素圧合成法、フラックス法などの液相法においては、液相中への窒素の溶解量が非常に低いため、III族窒化物単結晶の成長速度が非常に低くなる。

## 【0006】

また、SiC単結晶の成長に関しては、種結晶となるSiC単結晶基板とSiC多結晶板とをSi融液層を介して重ね合わせるにより、高い結晶成長速度でSiC単結晶を成長させることが提案されている（たとえば、特許文献2を参照）。しかし、SiC単結晶の成長においては、固相である炭素原子の輸送が問題になっているのに対し、III族窒化物単結晶の成長においては、気相である窒素原子の輸送が問題となっている点で異なる。

【特許文献1】特開2001-58900号公報

【特許文献2】特開2002-47100号公報

【非特許文献1】H. Morkoc, "Comprehensive characterization of Hydride VPE grown GaN layers and template", Materials Science and Engineering, R33, (2001), p135-207

【非特許文献2】山根久典、他2名、「フラックス法によるGaN単結晶の育成」、応用物理、社団法人応用物理学会、2002年、第71巻、第5号、p548-552

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明は、原料の収率が高く、かつ、結晶の成長速度が高いIII族窒化物単結晶の製造方法を提供することを目的とする。すなわち、III族窒化物単結晶を収率よくかつ高い結晶成長速度で製造するためには、III族元素原子および窒素原子をいかに効率よく輸送させるかが課題となる。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明は、基板とIII族窒化物原料基板との間に厚さ200 $\mu$ m以下の液体層を形成し、基板の液体層側の表面上にIII族窒化物単結晶を成長させるIII族窒化物単結晶の製造方法である。

## 【0009】

本発明にかかる I I I 族窒化物単結晶の製造方法において、基板の少なくとも液体層側の表面層を I I I 族窒化物単結晶で形成し、I I I 族窒化物原料基板を I I I 族窒化物多結晶で形成することができる。

## 【0010】

また、本発明にかかる I I I 族窒化物単結晶の製造方法において、基板の少なくとも液体層側の表面層および I I I 族窒化物原料基板を I I I 族窒化物窒化物単結晶で形成し、基板の液体層側の表面を I I I 族原子面とし、I I I 族窒化物原料基板の液体層側の表面を窒素原子面とすることができる。さらに、液体層に I I I 族窒化物単結晶を形成する元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の元素を含めることができる。

## 【0011】

また、本発明は、上記の I I I 族窒化物単結晶の製造方法によって得られた I I I 族窒化物単結晶である。

## 【0012】

さらに、本発明は、上記の I I I 族窒化物単結晶を含む半導体デバイスである。

## 【発明の効果】

## 【0013】

上記のように、本発明によれば、原料の収率が高く、かつ、結晶の成長速度が高い I I I 族窒化物単結晶の製造方法を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0014】

本発明にかかる I I I 族窒化物結晶の製造方法は、図 1 を参照して、図 1 (a) に示すように、基板 1 と I I I 族窒化物原料基板 2 との間に厚さ  $200\mu\text{m}$  以下の液体層 3 を形成し、図 1 (b) に示すように、基板 1 の液体層側の表面 1 s 上に I I I 族窒化物単結晶 4 を成長させる。

## 【0015】

基板 1 と I I I 族窒化物原料基板 2 との間に液体層 3 を形成することにより、I I I 族窒化物原料基板 2 中の I I I 族元素および窒素元素が、I I I 族窒化物原料基板 2 の液体層側の表面 2 s から液体層 3 に溶け出して、液体層 3 によって、基板 1 の液体層側の表面 1 s まで輸送されて、基板 1 上に I I I 族窒化物単結晶 4 を成長させる。

## 【0016】

ここで、I I I 族元素および窒素は液体層中を輸送されるため原料の収率が高くなる。また、この液体層の厚さは  $200\mu\text{m}$  以下と非常に小さいため、窒素の輸送が律速段階とならず、I I I 族窒化物原料基板 2 からの窒素の溶け出しにより成長速度が決まるため、I I I 族窒化物単結晶の結晶成長速度を高めることができる。

## 【0017】

本発明にかかる I I I 族窒化物単結晶の製造方法において、図 1 を参照して、基板 1 の少なくとも液体層側の表面層 1 a を I I I 族窒化物単結晶で形成し、I I I 族窒化物原料基板 2 を I I I 族窒化物多結晶で形成することが好ましい。

## 【0018】

基板 1 の少なくとも液体層側の表面層 1 a を I I I 族窒化物単結晶で形成し、基板 1 の液体層側の表面 1 s 上に、同種類の I I I 族窒化物単結晶を成長させることにより、結晶性のよい大きな I I I 族窒化物単結晶が得られる。また、基板 1 の少なくとも液体層側の表面層 1 a を I I I 族窒化物単結晶で形成し、I I I 族窒化物原料基板 2 を I I I 族窒化物多結晶で形成することにより、基板 1 の液体層側の表面 1 s は I I I 族窒化物単結晶表面となり、I I I 族窒化物原料基板 2 の液体層側の表面 2 s は I I I 族窒化物多結晶表面となる。このとき、I I I 族窒化物多結晶表面は I I I 族窒化物単結晶表面よりも表面エネルギーが高いため、I I I 族窒化物原料基板 2 の液体層側の表面 2 s から基板 1 の液相側の表面 1 s への I I I 族窒化物原料の輸送が促進される。

## 【0019】



また、本発明にかかるIII族窒化物単結晶の製造方法において、図1を参照して、基板1の少なくとも液体層側の表面層1sおよびIII族窒化物原料基板2をIII族窒化物単結晶で形成し、基板1の液体層側の表面1sをIII族原子面とし、III族窒化物原料基板2の液体層側の表面2sを窒素原子面とすることが好ましい。

#### 【0020】

基板1の液体層側の表面1sをIII族窒化物単結晶のIII族原子面と、III族窒化物原料基板2の液体層側の表面2sをIII族窒化物単結晶の窒素原子面とすることにより、窒素原子面はIII族原子面よりも表面エネルギーが高いことから、III族窒化物原料基板2の液体層側の表面2sから基板1の液相側の表面1sへのIII族窒化物原料の輸送が促進される。

#### 【0021】

ここで、III族原子面とは、III族窒化物単結晶を形成するIII族元素原子が一平面上に配列している場合のその平面をいい、六方晶系のIII族窒化物単結晶においては(0001)面が、立方晶系のIII族窒化物単結晶においては(111)面が該当する。また、窒素原子面とは、III族窒化物単結晶を形成する窒素原子が一平面上に配列している場合のその平面をいい、六方晶系のIII族窒化物単結晶においては(000-1)面が、立方晶系のIII族窒化物単結晶においては(-1-1-1)面が該当する。

#### 【0022】

また、本発明にかかるIII族窒化物単結晶の製造方法において、図1を参照して、液体層3は、III族窒化物原料の輸送を促進するものであれば特に制限はないが、III族窒化物単結晶を形成する元素からなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を含むことが好ましい。III族窒化物単結晶を形成する元素のうち少なくとも1種類の元素を含むことにより、III族窒化物原料の輸送を促進することができる。

#### 【0023】

具体的には、AlN単結晶を成長させる場合には、液体層がAl、アルミナ( $Al_2O_3$ )、希土類元素酸化物とアルミナの複合化合物( $R_2O_3-Al_2O_3$ 、ここでRは希土類元素を示す)などを含んでいることが好ましい。また、GaN単結晶を成長させる場合には、液体層がGaなどを含んでいることが好ましい。さらに、 $Al_xGa_{1-x}N$ 単結晶( $0 < x < 1$ )を成長させる場合には、液体層がAlおよび/またはGaなどを含んでいることが好ましい。

#### 【0024】

ここで、図1を参照して、基板1とIII族窒化物原料基板2との間に厚さ $200\mu m$ 以下の液体層3を形成する方法には、特に制限はないが、液体層3を容易に形成する観点から、以下の2つの方法が好ましく用いられる。

#### 【0025】

1つめの方法は、以下のとおりである。まず、図2(a)を参照して、III族窒化物原料基板2の表面2s上に、融解して液体層3となる厚さ $T_1$ の固体層5を形成し、結晶成長容器11内に配置された基板1上に固体層5が形成されたIII族窒化物原料基板2を、固体層5が基板1の表面1sに接するように載せる。または、基板1の表面1s上に融解して液体層3となる厚さ $T_1$ の固体層5をその表面1s上に形成し、その固体層5上にIII族窒化物原料基板2を載せる。ここで、III族窒化物原料基板2または基板1上に厚さ $T_1$ の固体層5を形成する方法には、特に制限はないが、固体層5の形成が容易な観点から、スパッタ法、蒸着法などが好ましく用いられる。

#### 【0026】

次に、図2(b)を参照して、結晶成長容器11を加熱することにより、上記固体層5が融解して、基板1とIII族窒化物原料基板2との間に厚さ $T_1$ の液体層3が形成される。さらに、図2(c)を参照して、結晶成長容器11を所定温度(結晶成長温度)で所定時間(結晶成長時間)保持することにより、基板1の液体層側の表面1s上にIII族窒化物単結晶4を成長させることができる。

#### 【0027】

この方法は、液体層の厚さが $50\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下のときに好ましく用いられる方法である。液体層の厚さが $50\mu\text{m}$ を超えると、液体層3が、基板1とIII族窒化物原料基板2との間から逃げ出して、液体層3の厚さを一定に維持することが困難となり、III族窒化物単結晶の成長速度を制御するのが困難となる。

#### 【0028】

2つめの方法は、以下のとおりである。まず、図3(a)を参照して、結晶成長容器11に配置された基板1上のたとえば外周上を4等分する4点に厚さ $T_2$ のスペーサ12を介在させて、スペーサ12上にIII族窒化物原料基板2を載せ、III族窒化物原料基板2上に融解して液体層3となる固体層5を載せる。したがって、このとき、基板1とIII族窒化物原料基板2の間には、両者の距離が $T_2$ の空隙部13が形成されている。なお、結晶成長容器11には、結晶成長容器11内を真空引きするための真空ポンプ14が配置されている。

#### 【0029】

次に、図3(b)を参照して、結晶成長容器11を加熱するとともに真空ポンプ14で真空引きすることにより、固体層5は融解して液体層3が形成され、液体層3は空隙部13の隅々にまで広がり、基板1とIII族窒化物原料基板2の間に厚さ $T_2$ の液体層3が形成される。さらに、図3(c)を参照して、結晶成長容器11を所定温度(結晶成長温度)で所定時間(結晶成長時間)保持することにより、基板1の液体層側の表面1s上にIII族窒化物単結晶4を成長させることができる。

#### 【0030】

ここで、結晶成長容器11内の真空度は、液体層3が空隙部13の隅々にまで広がるのに十分なものであれば特に制限はなく、たとえば $1\text{kPa}$ ( $0.01\text{atm}$ )以下とすることができる。

#### 【0031】

この方法は、厚さが $50\mu\text{m}$ 以上の液体層も容易に形成できる点、スペーサの厚さにより液体層の厚さを自由に設定できる点で優れている。

#### 【0032】

本発明にかかるIII族窒化物単結晶は、上記III族窒化物単結晶の製造方法によって得られたものである。

#### 【0033】

また、本発明にかかる半導体デバイスは、上記III族窒化物単結晶を含む半導体デバイスである。上記III族窒化物単結晶は、たとえば、III族窒化物単結晶基板として半導体デバイスに含まれる。

#### 【0034】

たとえば、本発明にかかる一の半導体デバイスは、図4を参照して、III族窒化物単結晶基板21上に、n型Ga<sub>0.2</sub>N層22、In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層23、Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層24、p型Ga<sub>0.2</sub>N層25が順次形成され、さらにIII族窒化物単結晶基板11の下面にn側電極31、p型Ga<sub>0.2</sub>N層25の上面上にはp側電極32が形成された半導体デバイス40であり、発光45を発する。

#### 【実施例】

#### 【0035】

##### (実施例1)

まず、図2(a)を参照して、直径 $15\text{mm}$ のサファイア基板上に厚さ $5\mu\text{m}$ のAlN単結晶層をMOCVD法で成長させた基板1と、III族窒化物原料基板2として直径 $15\text{mm}$ ×厚さ $1\text{mm}$ のAlN多結晶基板とを準備した。ここで、III族窒化物原料基板2の一つの表面には、固体層5としてスパッタ法により厚さ $10\mu\text{m}$ のAl金属層を形成した。

#### 【0036】

次いで、坩堝などの結晶成長容器11に配置された基板1上に、固体層5が形成されたIII族窒化物原料基板2を、固体層5と基板1のAlN単結晶層とが接するように載せ



た。

【0037】

次に、図2(b)を参照して、結晶成長容器11を加熱することにより、固体層5であるAl金属層を融解させて、基板1とIII族窒化物原料基板2との間に液体層3である厚さ10 $\mu$ mのAl融液層を形成した。

【0038】

さらに、図2(c)を参照して、結晶成長容器11を1800℃(結晶成長温度)まで加熱して3時間(結晶成長時間)保持することにより、基板1の液体層側の表面1s上にIII族窒化物単結晶4である厚さ90 $\mu$ mのAlN単結晶を成長させた。結晶の成長速度は30 $\mu$ m/hrであった。なお、本願における実施例の単結晶はXRD(X線回折)法により、単結晶であることを確認した。結果を表1にまとめた。

【0039】

(実施例2)

まず、図3(a)を参照して、直径15mmのサファイア基板上に厚さ5 $\mu$ mのAlN単結晶層をMOCVD法で成長させた基板1と、III族窒化物原料基板2として直径15mm×厚さ1mmのAlN多結晶基板とを準備した。

【0040】

次いで、結晶成長容器11に配置された基板1上のたとえば外周上を4等分する4点に厚さ35nmのスペーサ12を載せ、そのスペーサ12上にIII族窒化物原料基板2を載せ、そのIII族窒化物原料基板2上に融解して液体層3となる固体層5としてAl金属を載せた。このとき、基板1とIII族窒化物原料基板2の間には、両者の距離が35nmの空隙部13が形成されていた。

【0041】

次に、結晶成長容器11を1000℃まで加熱するとともに真空ポンプ14で1kPa(0.01atm)まで真空引きすることにより、固体層5であるAl金属は融解してAl融液で液体層3が形成され、この液体層3は空隙部13の隅々にまで広がり、基板1とIII族窒化物原料基板2との間に厚さ35nmのAl融液層(液体層3)が形成される。

【0042】

さらに、図3(c)を参照して、結晶成長容器11を1800℃まで加熱して、3時間保持することにより、基板1の液体層側の表面1s上にIII族窒化物単結晶4である厚さ27 $\mu$ mのAlN単結晶を成長させた。結晶の成長速度は、9 $\mu$ m/hrであった。結果を表1にまとめた。

【0043】

(実施例3)

基板として直径15mm×厚さ500 $\mu$ mのAlN単結晶基板を用い、基板とIII族窒化物原料基板との間の距離(液体層の厚さに等しい、以下同じ)を150 $\mu$ m、結晶成長温度を2100℃、結晶成長時間を4時間とした以外は、実施例2と同様にして、厚さ16 $\mu$ mのAlN単結晶を成長させた。結晶の成長速度は4 $\mu$ m/hrであった。結果を表1にまとめた。

【0044】

(実施例4)

固体層の材質としてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(質量比40:60)を用い、基板として直径15mm×厚さ500 $\mu$ mのAlN単結晶基板を用い、基板とIII族窒化物原料基板との間の距離を22 $\mu$ m、結晶成長時間を2時間とした以外は、実施例1と同様にして、厚さ36 $\mu$ mのAlN結晶を成長させた。結晶の成長速度は18 $\mu$ m/hrであった。結果を表1にまとめた。

【0045】

(実施例5)

固体層の材質としてGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(質量比15:85)を用い、基板として直径

15mm×厚さ500 $\mu$ mのAlN単結晶基板を用い、基板とIII族窒化物原料基板との間の距離を20 $\mu$ m、結晶成長時間を0.5時間とした以外は、実施例1と同様にして、厚さ10.5 $\mu$ mのAlN結晶を成長させた。結晶の成長速度は21 $\mu$ m/hrであった。結果を表1にまとめた。

## 【0046】

## (実施例6)

固体層の材質としてSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (質量比55:45)を用い、基板として直径15mm×厚さ500 $\mu$ mのAlN単結晶基板を用い、基板とIII族窒化物原料基板との間の距離を20 $\mu$ m、結晶成長時間を0.5時間とした以外は、実施例1と同様にして、厚さ10.5 $\mu$ mのAlN結晶を成長させた。結晶の成長速度は21 $\mu$ m/hrであった。結果を表1にまとめた。

## 【0047】

## (実施例7)

固体層の材質としてSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (質量比55:45)を用い、基板として直径15mm×厚さ500 $\mu$ mのAlN単結晶基板を用い、基板とIII族窒化物原料基板との間の距離を200 $\mu$ mとした以外は、実施例2と同様にして、厚さ9 $\mu$ mのAlN結晶を成長させた。結晶の成長速度は3 $\mu$ m/hrであった。結果を表1にまとめた。

## 【0048】

## (実施例8)

まず、図2(a)を参照して、基板1およびIII族窒化物原料基板2として直径15mm×厚さ350 $\mu$ mの六方晶系のGaN単結晶基板を準備し、III族窒化物原料基板2の窒素原子面((000-1)面)上に、固体層5としてスパッタ法により厚さ10 $\mu$ mのNa金属層を形成した。次いで、坩堝などの結晶成長容器11に配置された基板1のIII族元素面((0001)面)上に、固体層5が形成されたIII族窒化物原料基板2を、固体層5と基板1のIII族元素面((0001)面)とが接するように載せた。

## 【0049】

次に、図2(b)を参照して、結晶成長容器11を加熱することにより、固体層5であるNa金属層を融解させて、基板1とIII族窒化物原料基板2との間に液体層3である厚さ10 $\mu$ mのNa融液層を形成した。

## 【0050】

さらに、図2(c)を参照して、結晶成長容器11を800℃まで加熱して2時間保持することにより、基板1の液体層側の表面1s(III族原子面、(0001)面)上にIII族窒化物単結晶4である厚さ30 $\mu$ mのGaN単結晶を成長させた。結晶の成長速度は15 $\mu$ m/hrであった。

## 【0051】

## (実施例9)

まず、図3(a)を参照して、基板1およびIII族窒化物原料基板2として直径15mm×厚さ350 $\mu$ mの六方晶系のGaN単結晶基板を準備した。次いで、結晶成長容器11に配置された基板1のIII族元素原子面(Ga面、(0001)面)上のたとえば外周上を4等分する4点に厚さ20nmのスペーサ12を載せ、そのスペーサ12上にIII族窒化物原料基板2を、III族窒化物原料基板2の窒素原子面(N面、(000-1)面)が基板1のIII族元素原子面(Ga面、(0001)面)に対向するように載せ、このIII族窒化物原料基板2上に融解して液体層3となる固体層5としてGa金属を載せた。このとき、基板1とIII族窒化物原料基板2の間には、両者の距離が20nmの空隙部13が形成されていた。

## 【0052】

次に、結晶成長容器11を300℃まで加熱するとともに真空ポンプ14で1kPa(0.01atm)まで真空引きすることにより、固体層5であるGa金属は融解してGa融液で液体層3が形成され、この液体層3は空隙部13の隅々にまで広がり、基板1とIII族窒化物原料基板2との間に厚さ20nmのGa融液層(液体層3)が形成された。

## 【0053】

さらに、図3(c)を参照して、結晶成長容器11を800℃まで加熱して、6時間保持することにより、基板1の液体層側の表面1s上にIII族窒化物単結晶4である厚さ48 $\mu$ mのGaN単結晶を成長させた。結晶の成長速度は、8 $\mu$ m/hrであった。結果を表1にまとめた。

## 【0054】

(実施例10)

まず、図2(a)を参照して、直径15mmのサファイア基板上に厚さ2 $\mu$ mのAl<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N単結晶層をMOCVD法で成長させた基板1と、III族窒化物原料基板2として直径15mm×厚さ1mmのAl<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N仮焼体(GaN粉末とAlN粉末と(モル比で4:1)との混合物を仮焼したもの)を準備した。ここで、基板1の一つの表面には、固体層5としてスパッタ法により厚さ20 $\mu$ mのNa-Al-Ga合金層(質量比で5:2:3)を形成した。次いで、坩堝などの結晶成長容器11に配置された基板1の固体層5上に、III族窒化物原料基板2を載せた。

## 【0055】

次に、図2(b)を参照して、結晶成長容器11を加熱することにより、固体層5であるNa-Al-Ga合金層を融解させて、基板1とIII族窒化物原料基板2との間に液体層3である厚さ20 $\mu$ mのNa-Al-Ga融液層を形成した。

## 【0056】

さらに、図2(c)を参照して、結晶成長容器11を800℃(結晶成長温度)まで加熱して6時間(結晶成長時間)保持することにより、基板1の液体層側の表面1s上にIII族窒化物単結晶4である厚さ54 $\mu$ mのAlN単結晶を成長させた。結晶の成長速度は90 $\mu$ m/hrであった。結果を表1にまとめた。

## 【0057】

(比較例1)

基板とIII族窒化物原料基板との間の距離を300 $\mu$ mとした以外は、実施例1と同様にして、AlN結晶を成長させたが、厚さ0.6 $\mu$ mのAlN結晶しか得られず、結晶の成長速度も0.2 $\mu$ m/hrと低いものであった。結果を表1にまとめた。

## 【0058】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1
基板	AIN/S	AIN/S	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN	GaN	GaN	Al <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> N/S	AIN
原料基板	p-AIN	p-AIN	p-AIN	p-AIN	p-AIN	p-AIN	p-AIN	GaN	GaN	GaN+AIN 仮焼体	p-AIN
液体層 (組成: 質量 比)	Al (100)	Al (100)	Al (100)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (40) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60)	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (85)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (45)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (45)	Na (100)	Ga (100)	Na (60) Al (20) Ga (30)	Al (100)
液体層形成	λh <sup>+</sup> γ <sup>+</sup>	λh <sup>+</sup> γ <sup>+</sup>	λh <sup>+</sup> γ <sup>+</sup>	λh <sup>+</sup> γ <sup>+</sup>	λh <sup>+</sup> γ <sup>+</sup>	λh <sup>+</sup> γ <sup>+</sup>	λh <sup>+</sup> γ <sup>+</sup>	λh <sup>+</sup> γ <sup>+</sup>	λh <sup>+</sup> γ <sup>+</sup>	λh <sup>+</sup> γ <sup>+</sup>	λh <sup>+</sup> γ <sup>+</sup>
液体層厚さ (μm)	10	35	150	22	20	20	200	10	20	20	300
結晶成長温 度 (°C)	1800	1800	2100	1800	1800	1800	1800	800	800	800	1800
結晶成長時 間 (hr)	3	3	4	2	0.5	0.5	3	2	6	6	3
単結晶種	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN	GaN	GaN	Al <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> N	AIN
単結晶厚さ (μm)	90	27	16	36	10.5	10.5	9	30	48	54	0.6
結晶成長速 度 (μm/hr)	30	9	4	18	21	21	3	15	8	9	0.2
単結晶成長条件											
単結晶											

## 【0059】

表1より明らかなように、基板とIII族窒化物原料基板との間に厚さ200μm以下の液体層を形成し、基板の液体層側の表面上にIII族窒化物単結晶を成長させることにより、収率よくかつ高い結晶成長速度でIII族窒化物単結晶を得ることができた。

## 【0060】

(実施例11)



実施例 8 において得られた直径 15 mm×厚さ 30  $\mu$ m の GaN 単結晶の表面を鏡面研磨して得られた GaN 単結晶基板 (III 族窒化物単結晶基板 21) 上に、MOCVD 法により、厚さ 5  $\mu$ m の n 型 GaN 層 22、厚さ 3 nm の In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N 層 23、厚さ 60 nm の Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N 層 24、厚さ 150 nm の p 型 GaN 層 25 を順次成長させた。さらに、各チップに分離したときに GaN 基板の下面の中央部になる位置に直径 80  $\mu$ m×厚さ 100 nm の n 側電極 31 を形成し、p 型 GaN 層 25 の上面に厚さ 100 nm の p 側電極 32 を形成した。次いで、上記 III 族窒化物層 20 を 400  $\mu$ m×400  $\mu$ m の各チップに分離して、半導体デバイス 40 である LED を形成した。この LED の発光スペクトルを分光器で測定したところ、ピーク波長が 450 nm の発光スペクトルを有していた。

#### 【0061】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した説明でなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内のすべての変更が含まれることが意図される。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0062】

【図 1】 本発明にかかる III 族窒化物単結晶の製造方法を説明する模式図である。

【図 2】 本発明にかかる III 族窒化物単結晶の製造方法における一つの具体例を説明する模式図である。

【図 3】 本発明にかかる III 族窒化物単結晶の製造方法における別の具体例を説明する模式図である。

【図 4】 本発明にかかる半導体デバイスにおける一つの具体例を説明する模式図である。

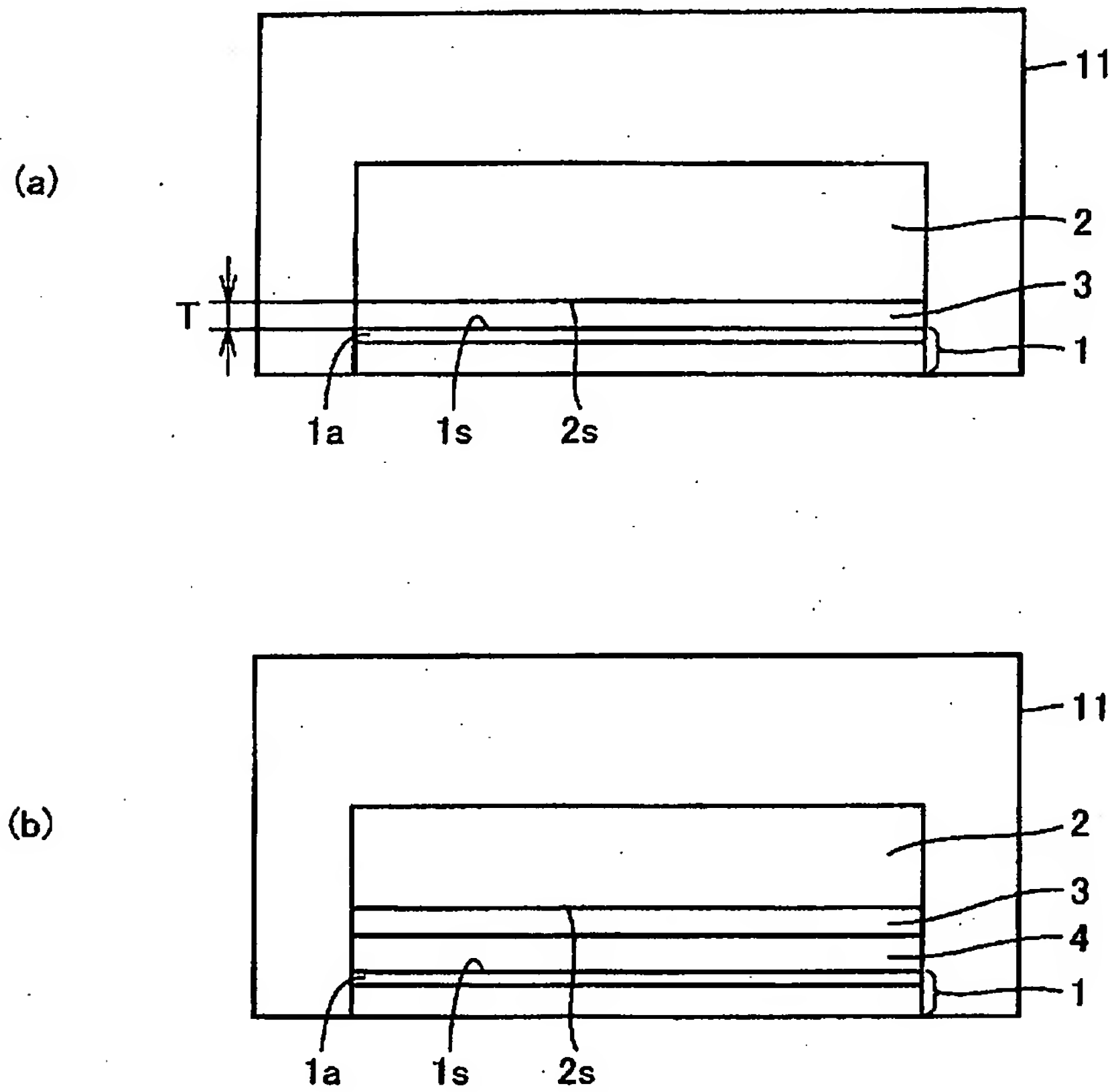
#### 【符号の説明】

#### 【0063】

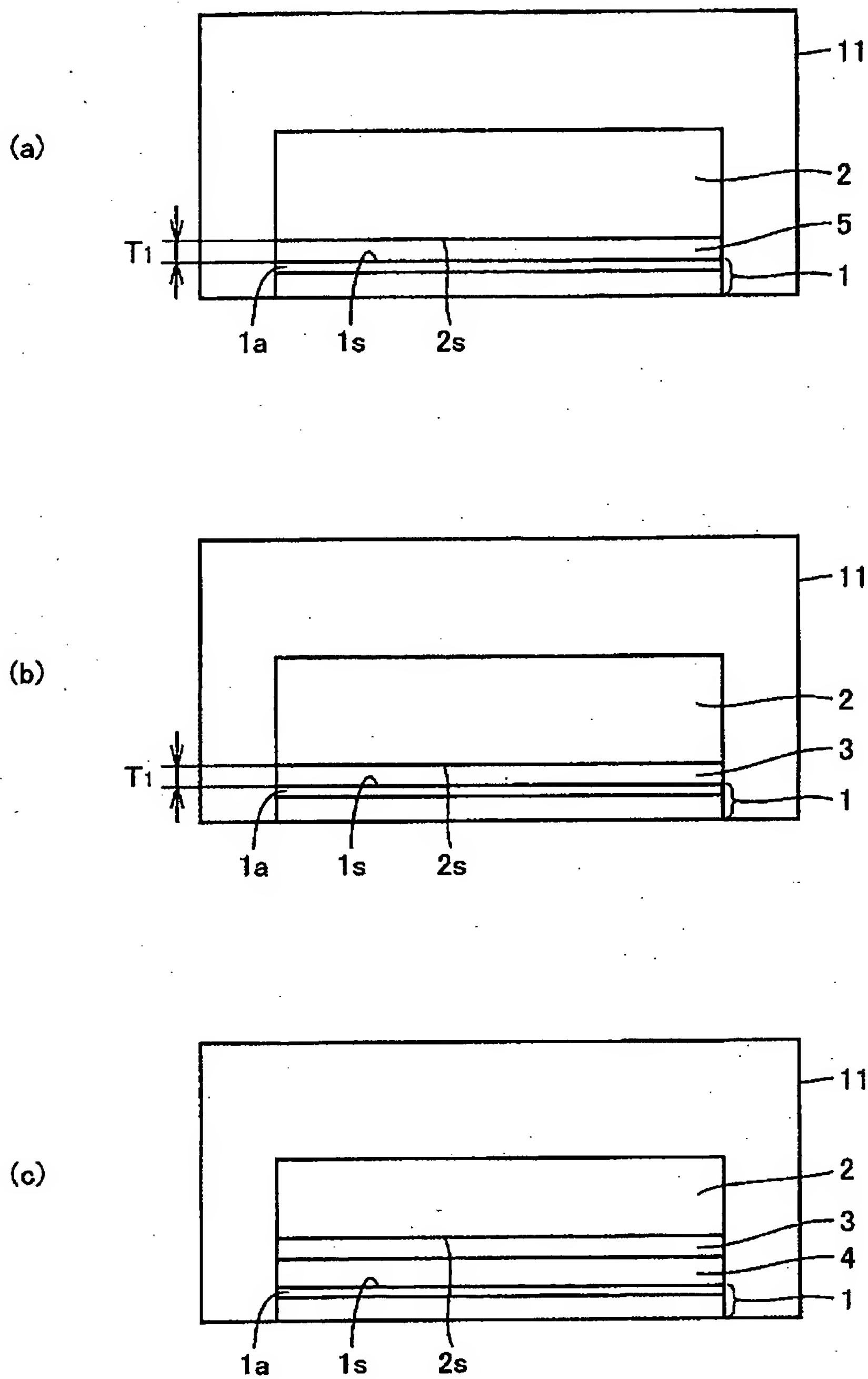
1 基板、1a 表面層、1s, 2s 表面、2 III 族窒化物原料基板、3 液体層、4 III 族窒化物単結晶、5 固体層、11 結晶成長容器、12 スペース、13 空隙部、14 真空ポンプ、20 III 族窒化物層、21 III 族窒化物単結晶基板、22 n 型 GaN 層、23 In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N 層、24 Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N 層、25 p 型 GaN 層、31 n 側電極、32 p 側電極、40 半導体デバイス、45 発光。



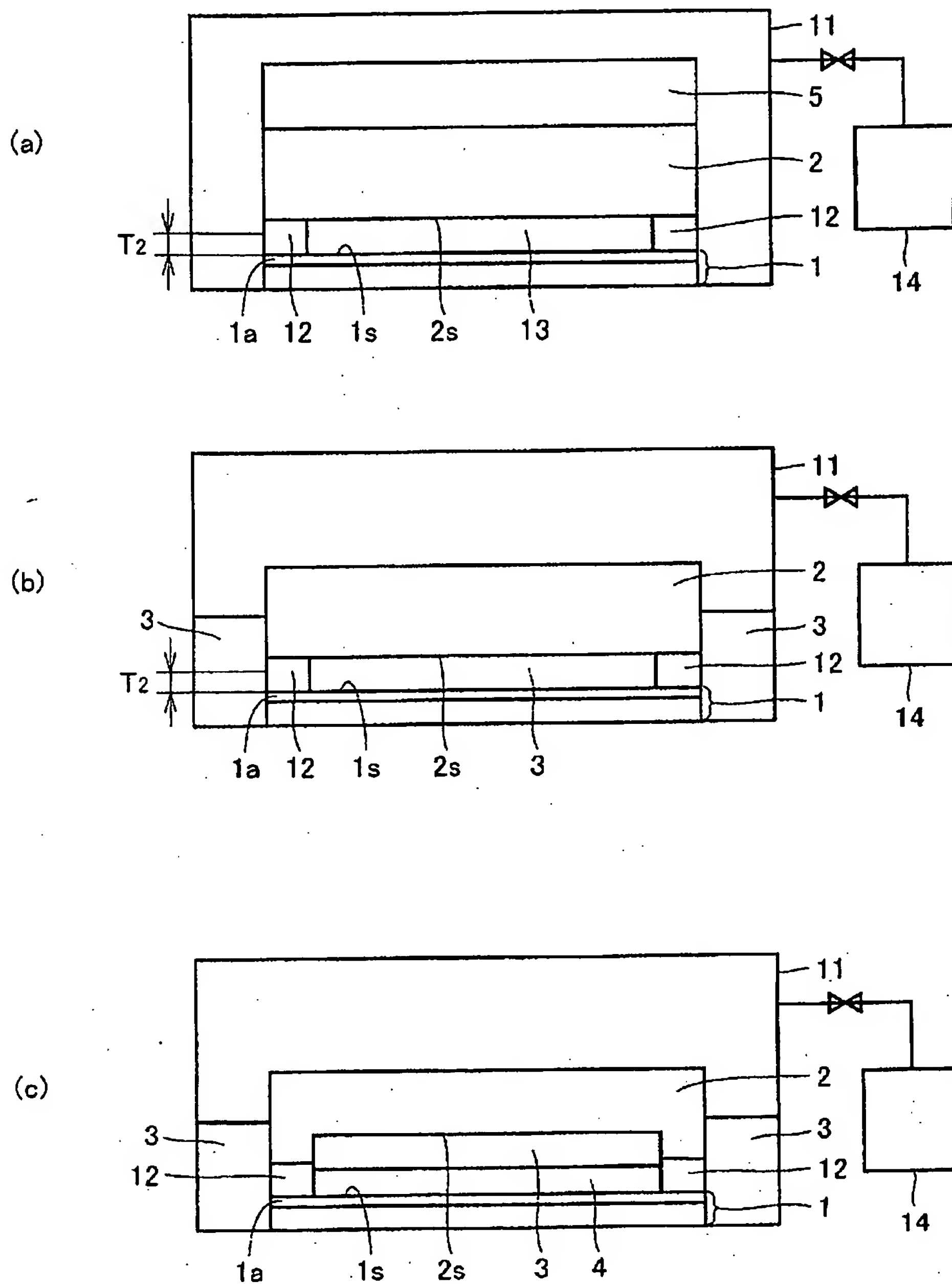
【書類名】 図面  
【図 1】



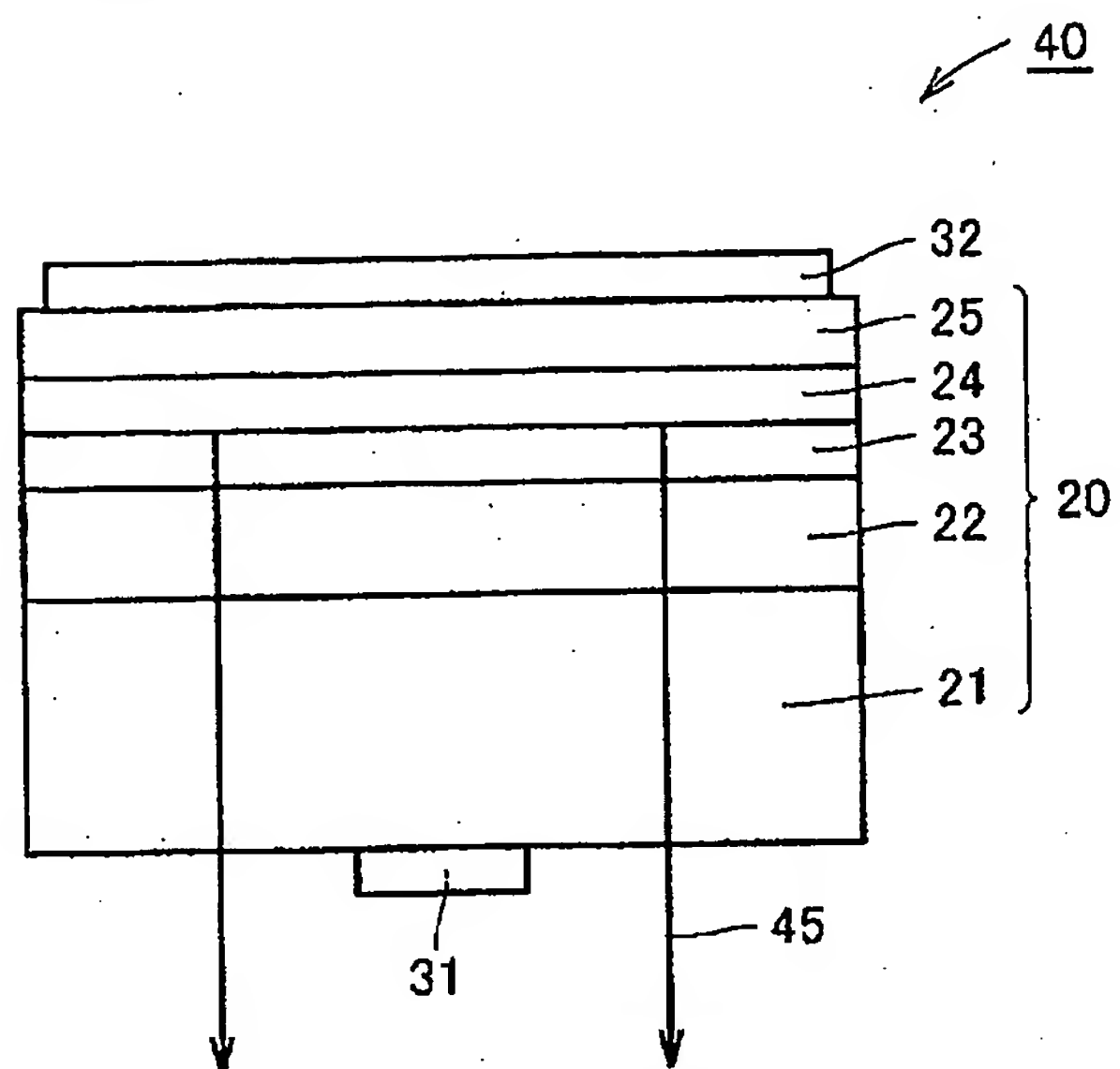
【図 2】



【図 3】



【図 4】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 原料の収率が高く、かつ、結晶の成長速度が高い III 族窒化物単結晶の製造方法を提供する。

【解決手段】 基板 1 と III 族窒化物原料基板 2 との間に厚さ  $200\mu\text{m}$  以下の液体層 3 を形成し、基板 1 の液体層側の表面 1s 上に III 族窒化物単結晶 4 を成長させる III 族窒化物単結晶の製造方法。ここで、基板 1 の少なくとも液体層側の表面層 1a を III 族窒化物単結晶で形成し、III 族窒化物原料基板 2 を III 族窒化物多結晶で形成することができる。また、基板 1 の少なくとも液体層側の表面層 1a および III 族窒化物原料基板 2 を III 族窒化物単結晶で形成し、基板 1 の液体層側の表面 1s を III 族原子面とし、III 族窒化物原料基板 2 の液体層側の表面 2s を窒素原子面とすることができる。

## 【選択図】

図 1



特願 2004-218663

出願人履歴情報

識別番号

[000002130]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

氏名

住友電気工業株式会社